Über den Mechanismus der Methylierung von Zellulosefasern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde,
genehmigt von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Wilhelm Eveking
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934
Tag der Promotion: 9. Mai 1934

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10

332

Referenten: Prof. Dr. K. Hess
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Liebigs Annalen"
Band 506, Heft 2 u. 3

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 147

Meinem Vater

Einleitung.

Für eine Reihe von Cellulosereaktionen ist von K. Hess und C. Trogus[1]) auf röntgenographischem Wege als Idealfall des Reaktionsverlaufes die micellar-heterogene Reaktionsweise festgestellt worden, die darin besteht, daß die Faser nicht von der äußeren Oberfläche, sondern von der Micell-Oberfläche aus netzebenenweise in das Micell-Innere fortschreitend reagiert. Dabei wurde angenommen, daß dieser Reaktionstyp in seiner röntgenographischen Äußerung in mehrfacher Weise durch Störungen verwischt sein kann, indem entweder infolge ungleichmäßiger Zugänglichkeit der Micell-Oberfläche einzelne Faserbereiche bzw. einzelne Fasern bevorzugt umgesetzt werden oder infolge einer wesentlichen Verschiedenheit in den Reaktionskonstanten z. B. der 3 Hydroxylgruppen im Hexoserest mehrere micellar-heterogen verlaufende Teilreaktionen einander nachfolgen.

---

[1]) I. Mittlg. K. Hess u. C. Trogus, Ph. Ch. (B) **15**, 157 (1931); vgl. dazu auch die Dissertationen (Universität Berlin) F. Thilo 1930 „Zur Kenntnis der Buttersäure- und Palmitinsäureester der Cellulose", H. J. Engelbrecht 1931 „Zur Kenntnis der Propionsäure- und Stearinsäureester der Cellulose"; M. G. Abd El Shahid 1930 „Beiträge zur Kenntnis der Verseifung von Acetylcellulose mit Ammoniak". — Gleichzeitig 49. Mitteilung über Cellulose; 48. Mitteilung vgl. K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 (1933).

Eine Andeutung in dieser Richtung zeigte damals bereits die Methylierung von Ramie, indem neben Abweichungen anderer Art[1]) gelegentlich bei Präparaten mit einem Methoxylgehalt von etwa 12—13 Proc. (für Trimethylat ber. 45,6 Proc. OCH_3) eine verhältnismäßig starke Röntgeninterferenz[2]) beobachtet wurde, die weder der Cellulose noch der Trimethylcellulose zugeordnet werden konnte und die wahrscheinlich einer bestimmten gittermäßig geordneten Zwischenverbindung entspricht. Da der Frage der Zwischenverbindungen bei Cellulosereaktionen eine erhebliche Bedeutung zukommt, indem z. B. Stoffe wie Cellit und Collodium möglicherweise Vertreter derartiger Zwischenverbindungen sind, wurde zur weiteren Vertiefung unserer Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus bei Gebilden von der Art der Cellulose die Methylierung erneut auf die Bildung von Zwischenverbindungen untersucht.

Die Methylierung bietet dabei noch den besonderen Vorteil, daß die röntgenographische Verfolgung der Reaktion infolge der Resistenz der Methoxylgruppen gegen hydrolysierende Medien durch die Untersuchung der Hydrolysenprodukte kontrolliert und ergänzt werden kann.

Methylierung von Natroncellulose II mit Dimethylsulfat–Äther.

Die in der üblichen Weise mit Alkali und Dimethylsulfat ausgeführte Methylierung bietet bei der kinetischen Verfolgung dadurch eine Komplikation, daß die Umsetzung nicht an Cellulose selbst, sondern an Alkalicellulose erfolgt, die in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen (Konzentration, Temperatur und Richtung der Gleichgewichtseinstellung) in mindestens 4 Formen auftritt.[3]) Eine weitere Schwierigkeit ist dadurch gegeben, daß das Reaktions-

[1]) Z. B. bei Versuchen, zur Ermittlung der inneren Oberfläche aus der Menge Reaktionsprodukt, die im Röntgendiagramm noch nicht in Erscheinung tritt, I. Mittlg. S. 221 und Tab. 21, S. 216/217.

[2]) A_1, d = 9,44 Å.

[3]) K. Hess u. C. Trogus, Ph. Ch. (B) **11**, 381 (1931); Bodenstein-Festband, S. 386 (1931); Cellulosechemie **13**, 81 (1932); Ph. Ch. (B) 22, 139 (1933).

medium 2-phasig ist (Dimethylsulfat in Natronlauge suspendiert), wodurch starke Unregelmäßigkeiten hervorgerufen werden können.

Da früher die Beobachtung eines besonderen Röntgendiagramms partiell methylierter Fasern von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhing, wurden zur sicheren Reproduzierbarkeit zunächst die Methylierungsbedingungen dahingehend abgeändert, daß als Ausgangsmaterial definierte Natroncellulose II (Na-Cell II) diente, die nach dem Entfernen von anhaftender Natronlauge und von Wasser in Dimethylsulfat bzw. ätherischem Dimethylsulfat umgesetzt wurde.

a) Kinetische Untersuchung.

In Fig. 1 ist der Methylierungsverlauf bei verschiedenen Dimethylsulfatkonzentrationen bei 18,5° und in Fig. 2 der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Methoxylaufnahme für reines Dimethylsulfat wiedergegeben.

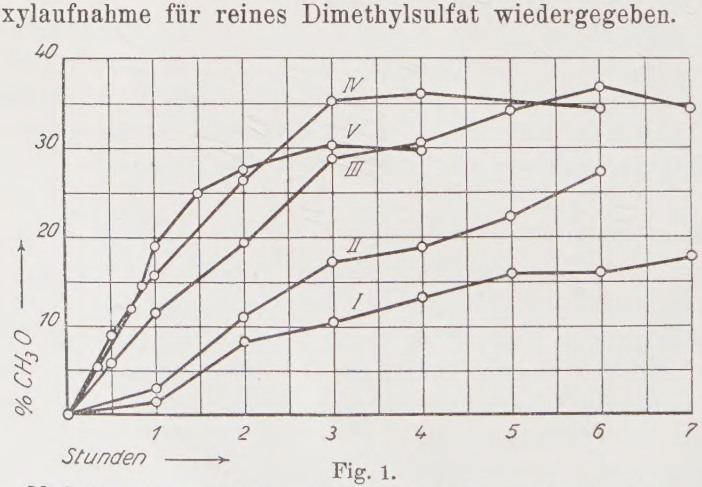
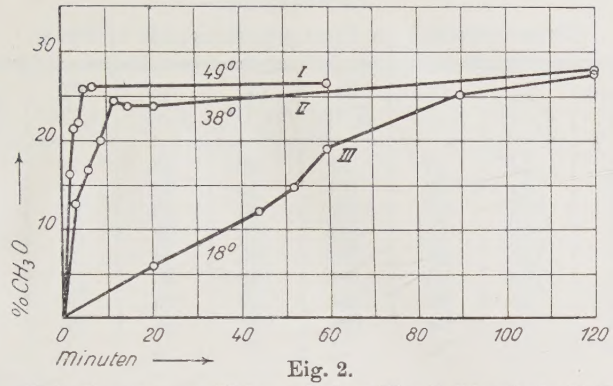


Fig. 1.
Methylierung von Natroncellulose II mit Dimethylsulfat-Äther.
(I 5 Proc. Dimethylsulfat, II 10 Proc., III 30 Proc. IV 70 Proc., V 100 Proc.)

Die rechnerische Behandlung der Reaktionskurven in Tab. 1—8 erfolgte gemäß den in der I. Mitteilung diskutierten Möglichkeiten sowie einer von Wo. Ostwald[1]) angegebenen und inzwischen von

[1]) Wo. Ostwald, Koll. Z. 2, II. Supplementheft XX (1908); M. Watanabe, Koll. Z. 32, 320 (1923).



Eig. 2.

Methylierung von Natroncellulose II mit Dimethylsulfat. (100-proc.) in Abhängigkeit von der Temperatur.

I. Sakurada[1]) auf Cellulosereaktionen übertragenen kinetischen Gleichung (VIII).

Es bedeutet in Tab. 1—8:

I formal monomolekulare Reaktion; $dx/dt = K\,(a-x)$;

II formal monomolekulare Reaktion unter Berücksichtigung der linearen Diffusionsgeschwindigkeit; $dx/dt = K\,(a-x)\;1/l$;

III formal bimolekulare Reaktion; $dx/dt = K\,(a-x)^2$;

IV formal bimolekulare Reaktion unter Berücksichtigung der linearen Diffusionsgeschwindigkeit; $dx/dt = K\,(a-x)^2\;1/l$;

V Berücksichtigung der Oberflächenveränderung; $dx/dt = K\,(a-x)^{2/3}$;

VI Berücksichtigung der Oberflächenveränderung und der linearen Diffusionsgeschwindigkeit; $dx/dt = K\,(a-x)^{2/3}\;1/l$;

VII Berücksichtigung der linearen Diffusionsgeschwindigkeit, die proportional $1/l^m$ gesetzt wird[1]); $x = Kt^m$.

In allen Fällen bedeutet a die Anzahl Hydroxylgruppen im Bodenkörper zu Beginn der Reaktion, x die zur Zeit t umgesetzte Anzahl Hydroxylgruppen, l den Diffusionsweg zur Zeit t, m eine zweite Konstante.

In völliger Übereinstimmung mit den früheren Versuchen einer derartigen rechnerischen Behandlung bei anderen Reaktionen (Acetylierung, Nitrierung usw.) ergaben sich auch für die Methylierung Intervalle, in denen eine befriedigende Konstanz für K beobachtet wird (vgl. Tab. 1 bis 8). Dies gilt in erster Linie für die von Sakurada wiederholt angewandte Beziehung VII. Bei anderen Reak-

[1]) I. Sakurada, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 36, 299 (1933).

Tabelle 1.

(Entspr. Kurve V in Fig. 1 und Kurve III in Fig. 2).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^6$	II. $K.10^4$	III. $K.10^8$	IV. $K.10^6$	V. $K.10^5$	VI. $K.10^3$	VII. $K.10^4$
1,2	84	29	88	30	38	13	36
2,6	94	49	107	55	42	22	35
3,1	103	59	120	67	45	25	36
3,6	125	75	158	95	54	32	41
5,4	125	92	178	131	52	38	37
7,2	110	94	167	142	45	38	29
10,8	87	90	144	149	36	36	21
14,4	63	76	103	123	25	33	15
86,4	11	32	19	56	4	13	2

(m = 1,11)

Tabelle 2.

(Entspr. Kurve IV in Fig. 1).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^6$	II. $K.10^4$	III. $K.10^8$	IV. $K.10^6$	V. $K.10^5$	VI. $K.10^3$	VII. $K.10^3$
1,8	100	42	109	46	45	19	33
3,6	97	58	117	69	43	26	33
7,2	102	87	150	128	42	36	33
10,8	119	124	242	251	45	47	33
14,4	97	116	210	252	36	41	27
21,6	55	82	112	164	22	32	18
86,4	14	41	32	93	5	16	6

(m = 0,83)

Tabelle 3.

(Entspr. Kurve III in Fig. 1).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^6$	II. $K.10^4$	III. $K.10^8$	IV. $K.10^6$	V. $K.10^5$	VI. $K.10^3$	VII. $K.10^3$
1,8	62	27	66	28	29	12	87
3,6	66	40	74	45	29	18	114
7,2	65	55	82	70	28	24	126
10,8	79	83	125	130	32	23	151
14,4	67	81	113	136	27	32	135
18,0	67	90	131	176	26	35	133
21,6	68	100	156	229	25	36	130
25,2	49	78	98	155	19	30	108
86,4	16	46	33	97	6	17	51

(m = 0,64)

Tabelle 4.

(Entspr. Kurve II in Fig. 1).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^6$	II. $K.10^4$	III. $K.10^8$	IV. $K.10^6$	V. $K.10^6$	VI. $K.10^4$	VII. $K.10^4$
3,6	15	9	16	9	70	42	31
7,2	32	27	36	30	142	119	63
10,8	37	38	45	47	159	166	70
14,4	31	37	39	47	133	159	59
18,0	32	43	43	58	134	180	58
21,6	36	54	55	81	148	218	62
86,4	12	34	20	58	46	134	20

(m = 0,91)

Tabelle 5.

(Entspr. Kurve I in Fig. 1).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^6$	II. $K.10^4$	III. $K.10^8$	IV. $K.10^6$	V. $K.10^6$	VI. $K.10^4$	VII. $K.10^3$
3,6	7	4	7	5	34	21	12
7,2	23	20	25	21	104	93	43
10,8	20	20	22	23	89	92	42
14,4	20	34	23	28	88	106	45
18,0	20	26	24	32	87	116	47
21,6	17	25	20	30	73	108	42
25,2	16	26	20	32	71	103	42
86,4	17	51	40	118	63	187	43

(m = 0,66)

Tabelle 6.

(Entspr. Kurve II in Fig. 2).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^5$	II. $K.10^4$	III. $K.10^7$	IV. $K.10^5$	V. $K.10^4$	VI. $K.10^3$	VII. $K.10^1$
0,18	152	203	175	23	67	90	18
0,36	105	200	128	24	46	85	17
0,54	90	210	115	27	38	89	16
0,72	91	243	128	34	38	102	18
0,90	69	208	97	29	29	87	16
1,26	50	178	69	25	21	74	13
7,20	11	96	17	14	5	39	7

(m = 0,50)

Tabelle 7.
(Nicht in den Figuren enthalten).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^5$	II. $K.10^4$	III. $K.10^7$	IV. $K.10^5$	V. $K.10^5$	VI. $K.10^3$	VII. $K.10^4$
0,60	6	16	7	1,6	30	7	24
1,32	25	92	31	11	111	40	73
1,98	41	184	64	28	167	74	90
2,40	37	181	62	30	155	76	77
3,18	31	177	53	30	125	70	59
3,90	24	152	40	25	97	60	45
5,40	17	127	29	21	69	51	31

(m = 1,15)

Tabelle 8.
(Entspr. Kurve I in Fig. 2).

t in sec. $\times 10^3$	I. $K.10^4$	II. $K.10^3$	III. $K.10^6$	IV. $K.10^5$	V. $K.10^4$	VI. $K.10^2$	VII. $K.10^1$
0,12	30	33	36	39	108	12	24
0,18	30	40	39	52	125	17	26
0,24	23	36	31	48	95	15	23
0,30	24	41	34	59	98	17	25
0,36	20	37	29	55	81	16	22
0,42	17	35	25	52	71	16	21
3,60	2	13	3	18	9	5	7

(m = 0,53)

tionsintervallen ist die Konstanz unbefriedigend. Es liegt daher die Annahme nahe, daß der Vorgang entweder aus mehreren zeitlich hintereinander ablaufenden oder aus zeitlich überlagerten Teilvorgängen besteht, für die in gewissen Zeitabschnitten diese oder jene Formel zufälligerweise brauchbare Konstanten liefert.

b) Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Die Untersuchung führt zu dem Ergebnis, daß die Methylierung von Cellulosefasern aus mindestens zwei übereinandergelagerten Vorgängen besteht, von denen die Primärreaktion in der Bildung einer mindermethylierten Cellulose besteht, die auf 2 C_6-Gruppen 1 OCH_3 enthält. Der Primärreaktion folgt eine zweite Reaktion (Folgereaktion), während der das Primärprodukt in Trimethylcellulose umgewandelt wird.

Die Beweisführung ergibt sich

1. aus der röntgenographischen Verfolgung der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Reaktion,

2. aus der Hydrolyse der partiell methylierten Fasern,

3. aus der röntgenographischen Untersuchung der Anteile, die bei der Extraktion partiell methylierter Fasern erhalten werden (Faserrückstand und Extrakt).

4. aus der Möglichkeit, die Methylierungsreaktion durch Veränderung der Reaktionsbedingungen so zu leiten, daß nur das Primärprodukt entsteht.

Zu 1) Röntgenographische Verfolgung der Reaktion.

Die im Verlaufe des oben beschriebenen Methylierungsverfahrens erhaltenen mindermethylierten Präparate zeigen Röntgendiagramme, die bereits bei auffallend niederen Meth-

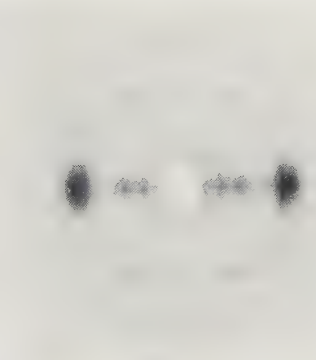


Fig. 3.
Röntgenfaserdiagramm einer partiell methylierten Faser (3 Proc. OCH_3, entspricht Kurve II in Fig. 1 nach 1 Stunde), Mischdiagramm von Hydrat- und Trimethylcellulose.

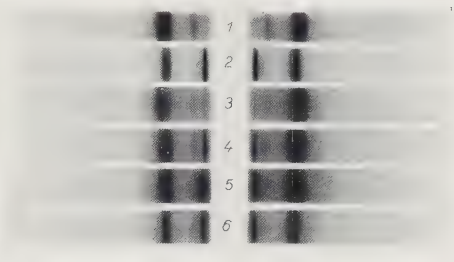


Fig. 4.
Vergleich der Äquatorialinterferenzen der in Fig. 1, Kurve II entsprechenden Präparate, mit denen von Trimethylcellulose und Hydratcellulose. Nr. 1: Hydratcellulose, Nr. 2: Trimethylcellulose, Nr. 3: Methylcellulose 3 Proc., Nr. 4: Methylcellulose 17,3 Proc., Nr. 5: Methylcellulose 27,3 Proc., Nr. 6: Methylcellulose 31,1 Proc.

oxylgehalten neben den Interferenzen der Hydratcellulose (entstanden beim Auswaschen von nichtangegriffener Na-Cell II) die Interferenzen der Trimethylcellulose[1]) aufweisen (Tab. 9 und Streifen Nr. 2—6 der Fig. 4). In Fig. 3 ist die

[1]) C. Trogus u. K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) 4, 321 (1929); 9, 160 (1930).

Tabelle 9.

Identifizierung der im Verlaufe der Methylierung mit Dimethylsulfat-Äther (vgl. Kurve II in Fig. 1) neu auftretenden Interferenzen mit denen von Trimethylcellulose.

Reaktionsdauer in Std.	OCH_3 in %	Interferenzen der Trimethylcellulose												Bemerkungen
		A_1		A_2		A_3		I_1		M_2		M_3		
		d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	
1	3,0	10,80	m. st.	nicht erkennbar										Interferenzen der Hydratcellulose deutlich erkennbar
2	11,0	10,79	st.	nicht erkennbar		vorhanden		nicht erkennbar		5,15	s. sch.	3,45	s. sch.	Interferenzen der Hydratcellulose schwäch., A_3, M_2, M_3 gerade erkennbar
3	17,3	10,88	s. st.	desgl.		4,40	m. st.	desgl.		5,18	sch.	3,42	s. sch.	Interferenzen der Hydratcellulose erheblich schwächer
4	18,8	10,84	s. st.	desgl.		4,35	st.	desgl.		5,15	sch.	3,41	sch.	Hydratcellulose noch erkennbar an 101 und 002
5	22,4	10,84	s. st.	desgl.		4,35	st.	anwesend		5,16	sch.	3,41	sch.	Hydratcellulose nicht mehr sicher erkennbar
6	27,3	10,84	s. st.	vorhanden		4,35	st.	desgl.		5,15	sch.	3,42	m. st.	
24	31,1	10,84	s. st.	5,60	s. sch.	4,42	s. st.	3,99	s. sch.	5,15	m. st.	3,42	m. st.	Hydratcellulose nicht mehr erkennbar
Trimethylcellulose	44,8	10,89	s. st.	5,51	s. sch.	4,39	s. st.	3,97	sch.	5,18	st.	3,41	st.	Berechnet für Trimethyläther 45,6 Proc. OCH_3

Vollaufnahme des Präparates mit 3 Proc. OCH_3 (Kurve II in Fig 1. nach 1-stündiger Reaktionsdauer) wiedergegeben.

Zur Identifizierung der Interferenzen der auf diesem Wege entstandenen Methylcellulose sind bei derartig unvollkommen umgesetzten Fasern, die noch die Interferenzen der Hydratcellulose zeigen, nur die charakteristischen Interferenzen A_1 und M_3 der Trimethylcellulose und 101, 002 und II_2 der Hydratcellulose geeignet, da die charakteristische Interferenz A_4 der Trimethylcellulose mit der Hauptinterferenz $10\bar{1}$ der Hydratcellulose zusammenfällt [man vgl. dazu Streifen Nr. 1 (Hydratcellulose) und Streifen Nr. 2 (Trimethylcellulose, dargestellt nach dem üblichen Verfahren mit Dimethylsulfat und wäßriger Natronlauge, 44,8 Proc. OCH_3, berechnet 45,6 Proc.) in Fig. 4]. Eine Beurteilung in der Änderung dieser Intensitäten wäre nur durch Photometrierung möglich, worauf vorläufig verzichtet wurde.

Wie aus Tab. 10 hervorgeht, verschwinden die Interferenzen der Hydratcellulose mit fortschreitender Methylierung wesentlich früher (bereits bei 27—31 Proc. OCH_3, entsprechend einem Umsatz von etwa 60 Proc. des Ausgangs-

Tabelle 10.

(Entspr. Kurve II in Fig. 1).

Zeit in Std.	% OCH_3	Hydratcellulose[1])		Trimethylcellulose	
		101	002	A_1	M_3[2])
1	3,0	mäßig stark	stark	schwach	schwach
2	11,02	„ „	mäßig stark	mäßig stark	„
3	17,28	schwach	„ „	stark	mäßig stark
4	18,80	„	schwach	„	„ „
5	22,43	„	„	„	„ „
6	27,34	?	?	„	„ „
24	31,08	nicht vorhanden	nicht vorhanden	„	„ „

materials) als bei Annahme ausschließlich micellar heterogen verlaufender Reaktion entsprechend den Erfahrungen z. B. bei der Acetylierung und Nitrierung zu erwarten wäre.[3]) Bei einem Methoxylgehalt von 27—31 Proc. wären noch 45,7 bis 36,4 Proc. unangegriffene Cellulose vorhanden, wenn

[1]) Entstanden aus natürlicher Cellulose infolge Na-Cell II-Bildung beim Auswaschen mit Wasser.

[2]) Fällt mit 003 der Hydratcellulose annähernd zusammen.

[3]) I. Mitteilung S. 216, Tab. 21.

entsprechend dem Röntgenbild der Methoxylgehalt in Form von Trimethylcellulose vorläge. Eine derartige Menge Cellulose müßte im Röntgenbild erkennbar sein, so daß man zu der Auffassung kommen könnte, daß die mit Trimethylcellulose identifizierten Interferenzen bei den in Frage stehenden mindermethylierten Präparaten tatsächlich nicht Trimethylcellulose entsprechen. Die unter 3. angeführten Extraktionsversuche lehren indessen, daß sich aus derartigen Präparaten Trimethylcellulose extrahieren läßt, so daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß die neben den Hydratcellulose-Interferenzen beobachteten neuen Interferenzen tatsächlich der Trimethylcellulose entsprechen. Das frühzeitige Verschwinden der Cellulose-Interferenzen kann demnach nur durch die Bildung mindermethylierter Cellulose neben Trimethylcellulose bedingt sein, die in den oben beschriebenen Röntgenbildern nicht zum Ausdruck kommt (vgl. S. 275 u. 276).

Das frühzeitige Auftreten der Interferenzen des Endproduktes (z. B. schon bei Präparaten mit einem Gehalt von 3 Proc. OCH_3) schließt eine gleichmäßige Anordnung der gittermäßig geordneten Trimethylcellulose an der Oberfläche der Micelle aus. Man muß vielmehr annehmen, daß die Trimethylcellulose grob heterogen in der Fasermasse verteilt ist, wobei folgende Möglichkeiten in Frage kommen:

a) Einzelne Faseren sind bevorzugt zu Trimethylcellulose umgesetzt,

b) in allen Fasern sind einzelne Stellen bevorzugt umgesetzt,

c) die an der Faseroberfläche liegenden Micellschichten sind bevorzugt zu Trimethyläther umgesetzt, d. h. diese Umsetzung erfolgt von der Faseroberfläche nach dem Faserinnern. Aus früheren Erörterungen[1]) geht hervor, daß bei grob heterogener Verteilung der umgesetzten Fasermenge ein 6-proc. Umsatz der Fasermasse zur Beobachtung von Interferenzen ausreichen würde.

Zu 2) Hydrolyse der partiell methylierten Präparate.

Die aus der Interpretation der Röntgendiagramme gefolgerte Gegenwart einer mindermethylierten Cellulose wird

[1]) I. Mitteilung S. 217/218.

durch das Hydrolysenergebnis bestätigt. Die Hydrolyse wurde entsprechend den Angaben auf S. 290 mit konz. Säuren an Präparaten durchgeführt, die unter denselben Bedingungen dargestellt waren, wie die der Kurve II in Fig. 1. In den Hydrolysenprodukten wurde der der unangegriffenen Cellulose entsprechende Glucosegehalt nach dem auf S. 290 beschriebenen Analysengang bestimmt. In Fig. 5, Kurve I, ist

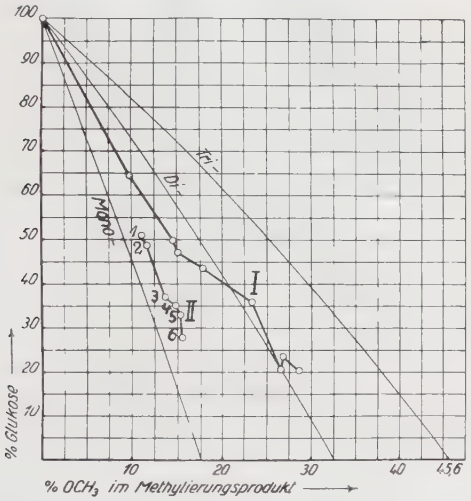


Fig. 5.
Glucosebestimmung in Hydrolysaten partiell methylierter Fasern.

das Ergebnis dieser Bestimmung zusammengestellt, wobei die dünn ausgezogenen Linien jeweils dem berechneten Gehalt an Glucose entsprechen, der zu erwarten wäre, wenn die Methoxylaufnahme der Fasern ausschließlich der Bildung einer Monomethyl-, einer Dimethyl- oder einer Trimethylcellulose entspräche.

Aus dem Ergebnis dieser Analyse geht hervor, daß in den partiell methylierten, das Röntgendiagramm der Trimethylcellulose zeigenden Präparaten in keinem Falle die Menge Cellulose vorhanden ist, die vorhanden sein müßte, wenn der Methoxylgehalt der Präparate ausschließlich dem Gehalt an Trimethylcellulose entspräche. Es ist daraus zu

folgern, daß ein Teil des Methoxylgehaltes in Form mindermethylierter Cellulose gebunden ist, die im Röntgenbild nicht zum Ausdruck kommt und daher gittermäßig nicht geordnet ist. Andererseits ist die im Röntgenbild zum Ausdruck kommende Trimethylcellulose schon in den Hydrolysaten der nur 3 Proc. OCH_3 enthaltenden Fasern als 2,3,6-Trimethylglucose nachweisbar (am besten Extraktion der Fasern mit Chloroform und Hydrolyse des Extraktes in der üblichen Weise).

Zu 3) Extraktionsversuche an partiell methylierten Fasern.

Für die Extraktion erwies sich unter anderem Chloroform als geeignet. Es wurden einerseits Präparate extrahiert, die neben den Interferenzen von Trimethylcellulose die Interferenzen unangegriffener Cellulose (in Form von Hydratcellulose) erkennen ließen (Methoxylgehalt zwischen 3 und 17 Proc.), andererseits Präparate, bei denen die Interferenzen des Ausgangsmaterials verschwunden und nur die Interferenzen von Trimethylcellulose erkennbar sind (Methoxylgehalt etwa zwischen 27 und 34 Proc.).

Fig. 6.
Röntgenfaserdiagramm einer partiell methylierten Faser (6,8 Proc. OCH_3) vor der Chloroformextraktion, Mischdiagramm von Hydrat- und Trimethylcellulose.

Fig. 7.
Röntgenfaserdiagramm der Faser wie Fig. 6 nach der Chloroformextraktion, nur Interferenzen der Hydratcellulose.

Niedermethylierte Präparate. In Fig. 6 ist das Mischdiagramm einer partiell methylierten Faser (6,8 Proc. OCH_3) vor der Extraktion, in Fig. 7 das Röntgendiagramm derselben Fasern nach der Extraktion und in Fig. 8 das

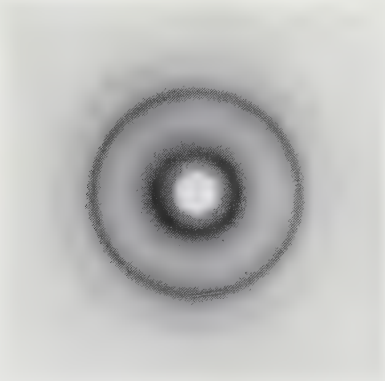


Fig. 8.
Debye-Scherrer-Diagramm des Chloroformextraktes (Trimethylcellulose).

Debye-Scherrer-Diagramm des Extraktes[1]) (40 Proc. OCH_3, berechnet für Trimethylat 45,6) wiedergegeben. Dieselben Verhältnisse beobachtet man bei Fasern bis zu einem Gehalt von etwa 17 Proc. OCH_3.

Aus diesen Ergebnissen geht zweifelsfrei hervor, daß derartige Präparate Trimethylcellulose enthalten, die durch Extraktion so weit entfernt werden kann, daß die Interferenzen der Trimethylcellulose verschwinden und nur die des Ausgangsmaterials übrigbleiben.

Von besonderem Interesse ist dabei die Beobachtung, daß mit steigendem Methoxylgehalt der Präparate wohl steigende Mengen Trimethylcellulose extrahierbar sind, daß aber in keinem Falle Extraktionsrückstände erhalten werden, die methoxylfrei sind. Im Gegenteil ist der Methoxylgehalt der Rückstände gegenüber dem der Fasern vor der Extraktion unter Umständen nur unbedeutend vermindert (Tab. 11). In den extrahierten Fasern handelt es sich also um Misch-

[1]) Liefert bei der Hydrolyse 2,3,6-Trimethylglucose.

Tabelle 11.

Extraktion partiell methylierter Fasern mit Chloroform.

Methylierung	Vor der Extraktion		Nach der Extraktion		Extrakt		
	% OCH_3	Röntgendiagramm	% OCH_3	Röntgendiagramm	% des Ausg.-Materials	% OCH_3	Röntgendiagramm
Äther–Dimethylsulfat, 1 Stunde	6,8	Mischdiagr. von Hydratcell. u. Trimethylcell. (Fig. 6)	4,7	Hydratcell. (Fig. 7)	1,5	40,1	Trimethylcell. (Fig. 8)
Äther–Dimethylsulfat, 6 Stunden	28,7	Trimethylcell.[1] (Fig. 9)	18,7	Halbmethylat (Fig. 10)	—	—	—
Wäßr. Alkali–Dimethylsulfat (Tauchverfahren, ungespannte Faser, 2 Stunden, 38°)	23,7	Trimethylcell. (Fig. 13)	23,2	Halbmethylat (Fig. 14)	2,0	35,3	Trimethylcell.
Wäßr. Alkali–Dimethylsulfat (Tauchverfahren, ungespannte Faser, 4 Stunden, 20/30°)	31,0	Trimethylcell.	29,1	nicht Trimethylcell.[2]	10,6	37,7	Trimethylcell.
Colloresin (I. G.)	24,7	nicht Trimethylcell.[2]	23,1	nicht Trimethylcell.[2]	6,1	32,6[3]	A_1 unscharf

[1] A_1 von Trimethylcellulose zeigte nach außen einen begleitenden Interferenz-Schatten etwa am Ort der Interferenz A_1 des Halbmethylates.

[2] A_1 d = 10,1 Å statt 10,8$_5$ Å ± 0,1; also auch nicht identisch mit A_1 des Halbmethylates.

[3] Nach Umfällung aus Chloroform mit Benzin 33,63 Proc. OCH_3; nach der Umfällung Verschärfung von A_1 (d = 10,1 Å).

körper, die bei nicht zu hohem Methoxylgehalt einerseits aus im Röntgenbild nachweisbarer unangegriffener Cellulose bestehen, andererseits methylierte Anteile in solcher Verteilung enthalten, daß sie im Röntgenbild nicht zum Ausdruck kommen und durch Chloroform nicht extrahierbar sind. Der Röntgenanalyse nach ist es sehr wahrscheinlich, daß die methylierten Anteile an der Micell-Oberfläche angeordnet sind und sich deshalb mit Chloroform nicht extrahieren lassen, weil sie durch Grenzflächenkräfte festgehalten werden.[1])

Höhermethylierte Präparate. In Fig. 9 ist das Röntgendiagramm einer partiell methylierten Faser mit 28,7 Proc. OCH_3 vor der Extraktion, in Fig. 10 das Röntgendiagramm der-

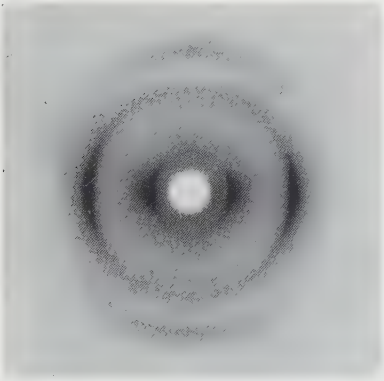


Fig. 9.
Röntgenfaserdiagramm einer partiell methylierten Faser (28,7 Proc. OCH_3) vor der Extraktion mit Chloroform, deutlich erkennbar nur Interferenzen der Trimethylcellulose; undeutliche Schatten an den Stellen, an denen die Interferenzen der Halbmethylcellulose auftreten müßten.

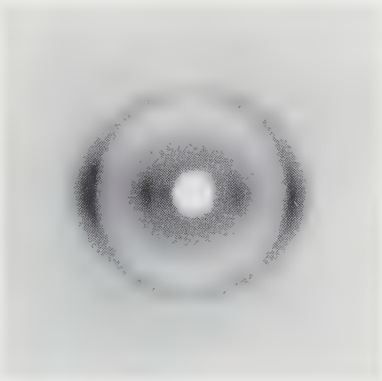


Fig. 10.
Röntgenfaserdiagramm der Faser wie Fig. 9 nach der Chloroformextraktion, Interferenzen der Halbmethylcellulose.

[1]) Dieselben Verhältnisse dürften auch bei den Versuchen von F. D. Miles an Nitrocellulose vorliegen, der feststellte, daß sich aus partiell nitrierten Fasern keine höher nitrierten Anteile durch Extraktion entziehen lassen [Trans. Faraday Soc. **29**, 114 (1933)]; vgl. aber E. Berl u. O. Hefter [Cellulosechemie **14**, 73 (1933)], die aus partiell nitrierten Fasern höher nitrierte Anteile extrahiert haben.

selben Faser nach der Extraktion mit Chloroform wiedergegeben. Durch den Extraktionsvorgang sind die Interferenzen der Trimethylcellulose verschwunden und nunmehr Interferenzen deutlich geworden, die, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, einer Methylcellulose angehören, die auf 2 C_6-Gruppen nur 1 OCH_3 enthält. Derartig extrahierte Fasern zeigen indessen den einer derartigen Methylcellulose entsprechenden Methoxylgehalt (ber. 9,17 Proc. OCH_3) nicht, sondern meist einen mehr oder weniger höheren (z. B. 15,0 Proc. oder in einem anderen Fall 18,7 Proc. OCH_3), was wiederum durch die Annahme verständlich wird, daß derartige Präparate auch noch höhermethylierte Anteile enthalten, die an der Oberfläche der Krystallite dieser neuen Methylcellulose lagern und dadurch der Röntgenanalyse entgehen. Sie werden bei Extraktionsversuchen wahrscheinlich aus denselben Gründen nicht oder nur unvollkommen abgeführt, wie die methylierten Anteile bei den nach der Extraktion nur die Celluloseinterferenzen zeigenden mindermethylierten Präparaten.

Zu 4) Darstellung eines Halbmethylates der Cellulose.

Durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen läßt sich die zu dem Halbmethylat der Cellulose führende Reaktion, die wir *Primärreaktion* nennen, gegen die Reaktion der Hochmethylierung, die wir als *Folgereaktion* bezeichnen, verhältnismäßig scharf abgrenzen. Trägt man Fasern von NaCell II nach dem Entwässern mit 18-proc. methylalkoholischer Natronlauge ohne Nachbehandlung mit Äther, sorgfältig zwischen Filtrierpapier abgepreßt, d. h. noch *methanolhaltig* in reines Dimethylsulfat ein, so vollzieht sich die Methylierung der Fasern äußerst schnell (innerhalb 10 Minuten) bis zur Aufnahme von etwa 9—11 Proc. OCH_3.

Derartige durch Auswaschen vom Reaktionsmedium befreite und über P_2O_5 getrocknete Methylierungsprodukte zeigen ein Röntgendiagramm (Fig. 11a), in dem weder die Interferenzen der Trimethylcellulose, noch die des Ausgangsmaterials erkennbar sind (Vermessung der Interferenzen in Tab. 12).

In Fig. 12, Streifen Nr. 3 (bzw. Nr. 1 u. 2, vgl. S. 280) sind die Äquatorinterferenzen dieses Diagramms mit den Äquatorinterferenzen

Fig. 11a.
Röntgenfaserdiagramm der Halbmethylcellulose, wasserfrei.

Fig. 11b.
Röntgenfaserdiagramm der Halbmethylcellulose, wasserhaltig.

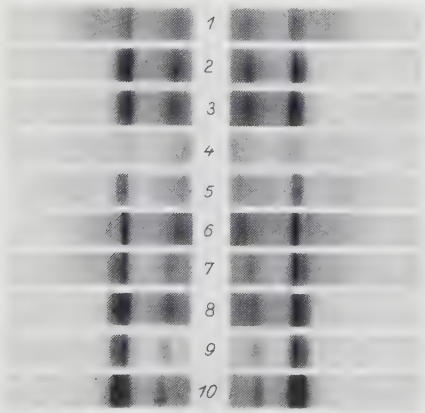


Fig. 12.
Äquatorinterferenzen der Halbmethylcellulose im Vergleich mit denen von Hydratcellulose und der verschiedenen Natroncellulosen. Nr. 1: Halbmethylat, unter Wasser aufgenommen, Nr. 2: Halbmethylat, wasserfeucht aufgenommen, Nr. 3: Halbmethylat, über P_2O_5 getrocknet aufgenommen, Nr. 4: Natroncellulose II, Nr. 5: Natroncellulose I, Nr. 6: Natroncellulose III, Nr. 7: Natroncellulose III′, Nr. 8: Natroncellulose III′, über P_2O_5 getrocknet, Nr. 9: Natroncellulose III′ unter Methanol, Nr. 10: Hydratcellulose.

derjenigen Faserderivate verglichen, die bei der Herstellung der neuen Verbindung irgendwie eine Rolle spielen könnten (Streifen Nr. 4—9). Aus dem Vergleich geht hervor, daß das in Frage stehende Diagramm tatsächlich mit keinem der noch möglicherweise in Betracht kommenden Diagramme verwechselt werden kann.[1]) Die Methylierung vollzieht sich also unter diesen Reaktionsbedingungen unter Bildung eines mindermethylierten Äthers, dem der Methoxylzahl nach der Charakter einer *Hemimethylcellulose* zuzuschreiben ist (ber. 9,17 Proc. OCH_3, gef. 9 bis 11 Proc. OCH_3 bei verschiedenen Präparaten).

Die Zusammenstellung der Röntgendiagramme in Fig. 12 zeigt, daß bei den im Verlaufe der Bildung des Halbmethylates irgendwie in Frage kommenden Zwischenformen die Äquatorinterferenzen A_0 besonders charakteristische Lagen zwischen einem Netzebenenabstand von 7,2 Å (Hydratcellulose) bis zu einem Netzebenenabstand von 15 Å (Na-Cell II) zeigen. Unter besonders ungünstigen Umständen (Bildung von Mischkörpern von NaCell III′, Halbmethylat und Hydratcellulose) könnte es infolgedessen zu Superpositionen der Interferenzen kommen, die bei wechselndem Mischungsverhältnis eine scheinbar kontinuierliche Wanderung von Interferenzen vortäuschen.[2]) Das vorliegende Beispiel ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es zeigt, in welch großem Bereich des Netzebenenabstandes (für A_0 8 Å!) eine derartige Wanderung infolge der Bildung von Zwischen- bzw. Nebenverbindungen möglich ist.

Zur weiteren Charakterisierung des Präparates wurde die *Hydrolyse* durchgeführt. Das entstandene Zuckergemisch ergab etwa 50 Proc. Glucose (bestimmt durch Vergärung) und etwa 50 Proc. methoxylhaltiger Zucker mit einem Gehalt von etwa 17 Proc. OCH_3, während sich für eine Monomethyl-hexose 15,98 Proc. OCH_3 berechnet. Dem Methoxylgehalt nach kann also das glucosefreie Methylzucker-Gemisch nur eine geringe Menge von Hexosen enthalten, die über die Monostufe hinaus methyliert sind. Das Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit der aus der Röntgenanalyse und dem Methoxylgehalt der Fasern gezogenen Folgerung, daß bei der Primärreaktion eine Hemimethylcellulose entsteht.

---

[1]) Die charakterisierte Interferenz A_1 (Tab. 12) stimmt mit der gelegentlich früher bei mindermethylierten Fasern beobachteten (I. Mitt.) überein.

[2]) Man vgl. dazu C. Trogus u. K. Hess, Z. physik. Chem. (B) **12**, 269 (1931).

Das verhältnismäßig scharfe und schleierfreie Röntgendiagramm (vgl. besonders das Röntgendiagramm des Hydrates [Fig. 11b]) läßt vermuten, daß diese Hemimethyl-cellulose einheitlich ist, d. h. daß in dem durch Methyl substituierten Zuckerrest die Methylgruppe jeweils die gleiche Hydroxylgruppe besetzt (Bildung eines einheitlichen Methylbiosans bzw. einer einheitlichen Doppelverbindung zwischen Hexosan und Monomethyl-hexosan). Die Untersuchung des bei der Hydrolyse erhaltenen Methylzuckers zeigt aber, daß neben der 2-Methylglucose noch mindestens eine zweite Methylglucose (3-Methyl- oder 6-Methylglucose[1]) vorliegt. Die Tatsache, daß mindestens zwei Methylglucosen bei der Hydrolyse entstehen, bedeutet auch für die Halbmethylcellulose, daß mindestens zwei isomere Halbmethyl-cellulosen vorliegen. Das scharfe Röntgendiagramm würde dann darauf hindeuten, daß beide Isomeren in Form eines gut ausgebildeten Mischkrystalles (z. B. Mischkrystall aus 2-Methylbiosan und 3-Methylbiosan) vorliegen, was bei der Ähnlichkeit des Molekülbaues nicht überrascht.

c) Eigenschaften der Halbmethylcellulose.

Das Halbmethylat der Cellulose wird nach den angegebenen Vorschriften in Form von Fasern erhalten, die sich vom Ausgangsmaterial kaum unterscheiden. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial und zum faserigen Trimethylat ist dieses Derivat aber in Wasser auffallend stark quellbar (Verbreiterung des Faserdurchmessers bei Benetzung mit Wasser etwa auf das 5—10-fache des trockenen Präparates). Die Fasern sind in diesem Zustande leicht plastisch verformbar.[2])

Von besonderem Interesse ist die Feststellung, daß das Halbmethylat in Berührung mit Wasser ein Röntgendiagramm

[1]) Dabei ist im gegenwärtigen Stand der Untersuchung nicht auszuschließen, daß beide Monomethylglucosen nebeneinander vorliegen. Der Methoxylgehalt des Osazongemisches (vgl. S. 294 u. 295) ist möglicherweise noch durch die Anwesenheit einer geringen Menge einer höher methylierten Glucose beeinflußt.

[2]) Man vgl. dazu K. Hess, Z. Ang. **43**, 471 (1930).

zeigt, in dem einzelne Interferenzen (besonders charakteristisch bei A_3) gegenüber denen bei den trockenen Fasern verschoben erscheinen (vgl. Fig. 11b, Fig. 12, Streifen Nr. 1 bis 3 und Tab. 12, 2. Horizontalreihe). Der Effekt ist reversibel.

Es ist anzunehmen, daß diese Gitteränderungen ähnlich wie die von Natroncellulose III beim Befeuchten mit wäßriger Natronlauge[1]) auf der Bildung eines Hydrates des Halbmethylates beruhen.

Die wasserfeuchten Fasern verhornen stark beim unmittelbaren Trocknen an der Luft (wahrscheinlich Verkleben der Fasern durch gelöste Anteile). Werden die Fasern in wasserfeuchtem Zustand mit Methanol entwässert und dann an der Luft getrocknet, so bleiben sie weich und geschmeidig.

Offenbar bildet das Halbmethylat auch eine Doppelverbindung mit Methanol, denn in Berührung mit Methanol zeigen die Fasern ein Röntgendiagramm, in dem besonders die Interferenz A_1 stark in Richtung des Durchstoßpunktes verschoben erscheint (vgl. Tab. 12, 3. Horizontalreihe).

Tabelle 12.

Änderung der Interferenzen des Halbmethylates bei Berührung mit Wasser und Methanol.

Halbmethylat	Bezeichnung der Interferenzen[2])									
	A_1		A_2		A_3		II_1[3])		III$_1$	
	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität
trocken	9,45	st.	4,51	s. st.	4,35	m. st.	4,55	schw.	3,14	sehr schw.
wasserfeucht	9,83	s. st.	4,55	s. st.	4,12	m. st.	4,51	schw.	3,14	sehr schw.
methanolfeucht	10,7 bis 11,3[4])	st.	4,42[4])	s. st.	fehlt		4,55	schw.	3,14[4])	sehr schw.

[1]) K. Hess u. C. Trogus, Z. physik. Ch. (B) **11**, 381 (1931).

[2]) Fehlergrenze für d ± 0,1 Å.

[3]) Aus II_1 errechnet sich eine Faserperiode von $10{,}2_5$ A (trocken), $10{,}2_3$ Å (wasserfeucht) und von $10{,}2_2$ Å (methanolfeucht).

[4]) Unscharf und schwer vermeßbar.

Über den Einfluß des Methanolgehaltes der Na-Cell II auf das Mengenverhältnis von Hemimethylat und Trimethylat.

Die Bedingungen zur Herstellung des Hemimethylates müssen sehr exakt eingehalten werden, wenn die Folgereaktion (Bildung von Trimethylat) möglichst ausgeschlossen werden soll. Es hat sich ergeben, daß zur Unterdrückung der Hochmethylierung die Gegenwart eines gewissen Gehaltes an Methanol in der faserigen Na-Cell II erforderlich ist. Zuviel Methanol in der Faser verringert die Methoxylaufnahme, es entstehen Mischpräparate aus Halbmethylcellulose und Cellulose. Bei Gegenwart einer zu geringen Menge Methanol bzw. bei Abwesenheit von Methanol (Auswaschen mit Äther entsprechend den obigen kinetischen Versuchen oder völligem Trocknen der mit methylalkoholischer Natronlauge entwässerten Na-Cell II) wird die Folgereaktion nicht ausreichend unterdrückt, und es entstehen Präparate, die einen höheren Methoxylgehalt aufweisen. Das Röntgenbild derartiger über die Halbmethylstufe hinaus methylierten Präparate ist bis zu etwa 16 Proc. OCH_3 annähernd dasselbe wie das des Halbmethylates, nur sind die Interferenzen etwas unschärfer, so daß A_2 und A_3 miteinander verschmolzen erscheinen. Oberhalb 16 Proc. bis etwa 28 Proc. treten in einem mit dem Methoxylgehalt steigendem Maße die Interferenzen der Trimethylcellulose hervor, die bei etwa 31 Proc. OCH_3 allein erkennbar sind. (Über die Zerlegung derartiger Präparate durch Chloroform, vgl. S. 272).

Da unter den auf S. 289 wiedergegebenen Bedingungen die völlige Umsetzung der Faser zum Halbmethylat sehr schnell erfolgt, ist eine kinetische Verfolgung dieser Reaktion zwecks Ermittlung der Reaktionsweise praktisch schwer durchführbar, so daß eine direkte Aussage über den Reaktionstyp bei der Bildung des Halbmethylates im Sinne der früheren Beweisführung nicht möglich ist. Die Möglichkeit einer Entscheidung bieten indessen die Röntgenbilder bei unvollständigem Umsatz zum Halbmethylat, die bei zu hohem Methanolgehalt der in die Reaktion eingeführten faserigen Na-Cell II beobachtet werden.

Da bei derartig erhaltenen Mischpräparaten die Interferenzen des Halbmethylates erst bei etwa 3—4 Proc. OCH_3 auftreten (entsprechend etwa 30—35 Proc. Umsatz der Cellulose zum Halbmethylat) dürfte für die Bildung dieses Äthers der micellar-heterogene Reaktionstyp in Frage kommen.

Die Hydrolyse von Präparaten, die über die Halbmethylatstufe hinaus methyliert sind, zeigt, daß die in Frage stehende Folgereaktion zum Trimethylat sich nicht in der Weise abspielt, daß nach Bildung des Halbmethylates zunächst bevorzugt der nichtmethylierte Glucoserest angegriffen und etwa ein Monomethylat gebildet wird, das ausschließlich aus Monomethylglucose-Resten aufgebaut wäre, sondern daß eine Hochmethylierung zum Trimethylat [1]) im Sinne micellar-heterogener Reaktion erfolgt, die sich an den Krystalliten des Halbmethylates abspielt.

In Kurve II der Fig. 5 ist das Ergebnis der Hydrolyse für eine Reihe von Präparaten mit einem Methoxylgehalt

Fig. 13.
Röntgenfaserdiagramm einer partiell methylierten Faser (21,4 Proc. OCH_3), hergestellt durch Methylierung mit Dimethylsulfat und wäßriger Natronlauge (Tauchverfahren), vor der Chloroformextraktion. Interferenzen der Trimethylcellulose.

Fig. 14.
Röntgenfaserdiagramm der Faser wie Fig. 13 nach der Chloroformextraktion, Interferenzen der Halbmethylcellulose.

[1]) Womit nicht ausgeschlossen werden soll, daß bei der Hochmethylierung eine Dimethylcellulose als Zwischenstufe auftritt.

zwischen 11 und 16 Proc. wiedergegeben. Von besonderem Interesse ist dabei die Hydrolyse der Präparate entsprechend Ziffer 3—6, die einen etwa der Theorie für ein Monomethylat entsprechenden Methoxylgehalt (etwa 14 bis 16 Proc. OCH_3, berechnet für Monomethylcellulose 17,6 Proc. OCH_3) aufweisen. Wie aus Kurve II in Fig. 5 hervorgeht, zeigen diese Präparate einen Glucosegehalt, der etwa doppelt so hoch ist, wie er zu erwarten wäre, wenn die Folgereaktion zu einer Monomethylcellulose führen würde.

Es sei schließlich auch noch darauf hingewiesen, daß die durch die Anwesenheit von Methanol bedingte Verschiebung zwischen Primär- und Folgereaktion auch in der Zusammensetzung der bei der Hydrolyse entstehenden glucosefreien Methylzucker zum Ausdruck kommt (vgl. Tab. 13a und 13b, S. 293).

Zur Deutung des Methanol-Einflusses. Nach den vorangehenden Ausführungen sind bei Abwesenheit von Methanol beide Teilreaktionen (Bildung von Halbmethylat als Primärvorgang und Bildung von Trimethylat als Folgevorgang) nachweisbar. Bei Gegenwart von ausreichenden Mengen an Methanol ist im wesentlichen nur die Primärreaktion feststellbar. Infolgedessen besteht die Wirkung des Methanols in einer Drosselung der Folgereaktion. Eine sichere Deutung der Drosselwirkung des Methanols ist an Hand des bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterials noch nicht möglich. Wahrscheinlich wird durch eine gleichzeitig mit der Methylierung der Alkalicellulose einhergehende Methylierung des Methanols innerhalb der Fasern so viel Alkali am Reaktionsort verbraucht, daß für die zeitlich nachlaufende Hochmethylierung nicht mehr genügend Alkali zugegen ist.

Nachweis der Bildung des Halbmethylates bei der Methylierung mit wäßriger Natronlauge und Dimethylsulfat.

Die in der üblichen Weise durch Eintragen von Alkalicellulose (dargestellt in 30—45-Gew.-proc. Natronlauge) in Dimethylsulfat (Tauchverfahren) oder durch Eintropfen von Dimethylsulfat in 45-proc. Natronlauge, in der die Cellulosefasern suspendiert sind (Tropfverfahren) erhaltenen mindermethylierten Fasern zeigen im Stadium der Aufnahme bis zu etwa 24 Proc. OCH_3 nach dem Extrahieren mit Chloroform die Interferenzen des Halbmethylates (Fig. 14; vgl. Tab. 11). In Fig. 13 ist das Röntgendiagramm vor der Extraktion

wiedergegeben; es sind nur die Interferenzen der Trimethylcellulose sicher zu erkennen. Die extrahierte Substanz zeigt das Röntgendiagramm der Trimethylcellulose (genau wie Fig. 8).

Der Nachweis des Halbmethylats auch im Falle der Methylierung im wäßrigen Reaktionsmedium macht die altbekannte Erscheinung verständlich, daß in einem gewissen Stadium der Methylierung (unterhalb etwa 32 Proc. OCH_3) die Fasern so leicht mit Wasser „verschleimen", daß man zur störungslosen Hochmethylierung im Faserverband in diesem Stadium das Auswaschen mit Wasser vermeiden muß. Die Verschleimung mit Wasser beruht auf der Anwesenheit des mit Wasser stark quellenden Halbmethylates. Die Störung bedeutet also keine Anomalie[1]), sondern ist entsprechend der vorangehenden Beweisführung durch die besonderen Verhältnisse bei der Methylierung bedingt. Eine Zerstörung des Faserverbandes in diesem Stadium läßt sich gegebenenfalls ohne weiteres durch Auswaschen mit Methanol statt Wasser vermeiden.

Zu derselben Gruppe wie diese verschleimenden Präparate gehört auch das seit einigen Jahren in der Technik unter der Bezeichnung „Colloresin"[2]) verwendete mindermethylierte Cellulosederivat. Auch Colloresin liefert bei der Chloroform-Extraktion einen höhermethylierten Extrakt (vgl. Tab. 11). Das Röntgenergebnis zeigt aber, daß die Verhältnisse beim Colloresin nicht ohne weiteres mit denen bei den vorangehend behandelten mindermethylierten Präparaten verglichen werden können. Die Röntgendiagramme des Colloresin und seiner Fraktionen ähneln zwar dem der Trimethylcellulose, zeigen aber einen eindeutigen Unterschied in der Lage der innersten Interferenzen A_1 d = 10,1 Å gegenüber 10,8 Å bei Trimethylcellulose und 9,45 Å bzw. 9,85 Å beim Halbmethylat. Möglicherweise liegt im Colloresin ein echter Mischkrystall zwischen Trimethylat und Halbmethylat vor.

Analoge Verhältnisse beobachtet man bei Fasern, die im ungespannten Zustand (Tauchverfahren) partiell methyliert wurden und deren Methoxylgehalt etwa 30 Proc. beträgt. Derartige Präparate zeigen nach der Entfernung des mit Chloroform extrahierbaren Anteiles an Trimethylcellulose Interferenzen, deren Lage mit denen des Colloresins übereinstimmt (vgl. Tab. 11, 4. Präparat).

---

[1]) H. Urban, Cellulosechemie **7**, 75/76 (1926); K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 298/299 (1928); Ber. **66**, 780 (1933).

[2]) vgl. z. B. E. Pfeffer u. Gmelin, Melliand's Textilberichte **9**, 666 (1928); L. Light, Soc. Dyers Col. **48**, 270 (1932).

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus den vorangehenden Versuchen geht zweifelsfrei hervor, daß die Methylierung der Cellulose zum Trimethyläther kein einheitlicher Vorgang ist, sondern aus mindestens 2 Teilvorgängen besteht, die durch passende Wahl der Reaktionsbedingungen in ihrem Geschwindigkeitsverhältnis beeinflußt werden können. Im Verlaufe des ersten Teilvorganges (Primärreaktion) bildet sich ein Halbmethylat der Cellulose, im Verlaufe des zweiten Teilvorganges (Folgereaktion) erfolgt die Hochmethylierung des Halbmethylates. Es ist möglich, die Reaktionsbedingungen so abzuändern, daß die Primärreaktion gegenüber der Folgereaktion fast ausschließlich erfolgt.

Gegenüber den Ergebnissen in der I. Mitteilung führt die vorliegende Untersuchung also zu der Erkenntnis, daß auf dem Wege Ausgangsmaterial → Reaktionsendprodukt Zwischenstufen liegen können, deren Auftreten durch die Verschiedenheit in den Reaktionskonstanten der einzelnen OH-Gruppen zustande kommt.[1])

[1]) Anmerkung bei der Korrektur am 20. IX. 1933. Die Hochmethylierung des Halbmethylates vollzieht sich unter den bisher bekannten Reaktionsbedingungen nicht über die Stufe eines einheitlichen, gittermäßig geordneten Mono- bzw. Dimethylates, sondern verläuft so, daß als einziges gittermäßig geordnetes Reaktionsprodukt das Reaktionsendprodukt (Trimethylcellulose) auftritt. Damit soll keineswegs die Bildung von Zwischenstufen (Mono- und Dimethylcellulose) ausgeschlossen sein. Ihr Auftreten ist vielmehr nach den Ergebnissen der Hydrolyse mit Sicherheit anzunehmen. Der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die einzelnen nach der Bildung des Halbmethylates noch freien Hydroxylgruppen unter den gewählten Reaktionsbedingungen umgesetzt werden, ist indessen so gering, daß während des ganzen Verlaufes der Hochmethylierung nur kleine Mengen dieser Zwischenstufen anwesend sind. Infolge des micellarheterogenen Charakters der verschiedenen Teilreaktionen sind die geringen Mengen an Mono- und Dimethylcellulose aus geometrischen Gründen röntgenographisch nicht mehr erkennbar [Bildung eines schalig gebauten Micells (vgl. I. Mitteilung, S. 219/220), dessen Kern aus Halbmethylat besteht und auf dem zwei dünne, nicht reflexionsfähige Schichten von Mono- bzw. Dimethylcellulose folgen, die von einer mit steigendem Reaktionsfortschritt zunehmenden dicken Schicht Trimethylcellulose umgeben sind].

Die Methylierung zeigt in einem viel höheren Maße als andere Cellulosereaktionen makro-heterogene Störungen[1]), die dadurch zu erklären sind, daß die Benetzung und Durchtränkung der Fasermasse und der intermicellaren Räume durch das Reaktionsmedium erschwert sind. Diese Störungen konnten auch durch Verwendung eines homogenen Reaktionsmediums (Dimethylsulfat-Äther) nicht ausgeschaltet werden. Sie schließen selbstverständlich nicht aus, daß an den unter diesen Umständen bevorzugt reagierenden Faserstellen die Elementarvorgänge sich ebenfalls im Sinne der gekennzeichneten Reaktionsfolge abspielen.

Die Bildung eines Halbmethylates ($C_{12}H_{19}O_9 \cdot OCH_3$) scheint uns in Zusammenhang mit der unlängst ermittelten Zusammensetzung der Natroncellulose II (1 Na : 1 $C_6H_{10}O_5$)[2]) von besonderer Bedeutung für die Behandlungsweise von Konstitutionsfragen auf diesem Gebiete zu sein. Deutet man die Zusammensetzung der Na-Cell II als einen Ausdruck für die Gleichwertigkeit[3]) aller C_6-Gruppen in der Cellulose (d. h. je 1 Na : 1 C_6 gebunden), dann geht aus dem Übergang der Na-Cell II von der Zusammensetzung 1 Na : **1** $C_6H_{10}O_5$ in ein Halbmethylat von der Zusammensetzung 1 OCH_3 : **2** $C_6H_{10}O_5$ hervor, daß bei der Substitution einer OH-Gruppe in einem C_6-Rest die ursprüngliche Gleichwertigkeit aller C_6-Gruppen in der Na-Cell verschwindet.

Eine befriedigende Erklärung für das Ungleichwerden der C_6-Gruppen bei dem Übergang der Na-Cell II in das

---

[1]) Vgl. dazu aber auch schon die Maßnahmen der Faservorbehandlung zur Vermeidung von Reaktionsstörungen bei der Acetylierung (möglichst homogene Durchtränkung mit Wasser durch längeres Stehenlassen der wasserfeuchten Fasern vor der Reaktion) bei K. Hess u. C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) **15**, 157 (1931), sowie die Erfahrungen bei der Verkupferung von Ramie bei K. Hess, C. Trogus u. K. Uhl, Z. physik. Chem. (A) **145**, 412/414 u. 436/437 (1929).

[2]) K. Hess, C. Trogus u. O. Schwarzkopf, Z. physik. Chem. (A) **162**, 187 (1932).

[3]) Die Gleichwertigkeit aller C_6-Gruppen in der Cellulose ist zuerst von K. Hess u. E. Meßmer nachgewiesen worden [A. **435**, 7 (1923); vgl. ferner K. Freudenberg u. Werner Kuhn, B. **63**, 1503, 1510 (1930)].

Halbmethylat ergibt sich aus der Vorstellung, daß die Alkalicellulose die Konstitution einer Koordinationsverbindung analog den bekannten Doppelverbindungen zwischen hydroxylhaltigen Verbindungen und Ätz- bzw. Erdalkalien besitzt[1]), bei denen die Alkalibindung koordinativ durch mehrere OH-Gruppen erfolgt, und daß weiterhin je 2 C_6-Gruppen koordinativ miteinander verbunden sind. Wird eine bestimmte OH-Gruppe durch das Dimethylsulfat methyliert, so werden die Bindungsverhältnisse innerhalb des Komplexes so verschoben, daß die ursprüngliche Methylierungsbereitschaft der zweiten noch nicht methylierten C_6-Gruppe verändert (aufgehoben) wird.

Für die Annahme einer gleichzeitigen Beteiligung von mindestens 2 OH-Gruppen an der Bindung des Alkalis in einem Glucoserest der Na-Cell II und damit ihrer gleichwertigen Aktivierung für die Methylierung mit Dimethylsulfat spricht das Auftreten von mindestens 2 Halbmethylaten, die sich in der Bildung von 2-Methylglucose und 3- oder 6-Methylglucose bei der Hydrolyse äußern.

Wir weisen hier darauf hin, daß es unter diesen Verhältnissen nicht möglich ist, die Alkalicellulose mit ihrem Alkylierungsprodukt in dem Sinne in eine konstitutionelle Beziehung zu setzen, daß die Stellung des Natriums in der Alkalicellulose aus der Stellung des Methoxyls in dem aus der Alkalicellulose hervorgehenden Methylierungsprodukt gefolgert wird.

Die vorliegende Untersuchung über die Fasermethylierung läßt erhoffen, daß man durch passende Änderung des Reaktionsmediums auch in den Fällen eine Differenzierung in der Reaktionsfähigkeit der 3 Hydroxylgruppen wird erzielen können, bei denen bisher in allen Zwischenstadien der Reaktion nur Reaktionsendprodukt neben Ausgangsmaterial nachgewiesen wurde.

Methodisches.

Ausgangsmaterial. 1) Ramiekardenband technischer Herkunft, zur Entfernung von Öl vor der Verwendung im Soxhlet mit Benzol und

[1]) K. Hess in Chemie der Cellulose S. 271f.

Aceton erschöpfend extrahiert. 2) Technisch gereinigte Ramiefasern (Erste Deutsche Ramiegesellschaft Emmendingen in Baden), 4-mal mit 2-proc. Natronlauge im Wasserstoffstrom bei 95° zur Extraktion von Nichtcellulosestoffen behandelt. Luftfeuchtigkeit der Fasern 5—6 Proc.

Methylierung von Na-Cell II mit Dimethylsulfat-Äther.

Na-Cell II: Jeweils 3 g Faser 24 Stunden in 100 ccm 45 Gew.-Proc. Natronlauge einlegen (Luftabschluß, Entfernen störender Luftbläschen durch Evakuieren). Fasermasse von Hand (Gummihandschuhe) stark auspressen, dann in Teilen von etwa 1 g zwischen Filtrierpapier so oft kräftig abdrücken, daß nur noch Spuren von Feuchtigkeit an das Filtrierpapier abgegeben werden (Preßgewicht 20 g mit einem Gesamtgehalt von 40 Proc. NaOH).

Zur Entwässerung $^1/_2$ Stunde mit 150 ccm gesättigter methylalkoholischer Natronlauge schütteln und wie oben abpressen (Identifizierung durch Röntgendiagramm).

Methylierung. Zur Entfernung von anhaftendem Methanol 3-mal mit der 30- bis 40-fachen Menge Äther jeweils 5 Minuten schütteln und unmittelbar danach in 300 ccm ätherische Dimethylsulfatlösung (Dimethylsulfat neutral, i. V. 15 mm frisch destilliert) eintauchen. Während der Reaktion schütteln (Schüttelthermostat, Thermometer auch in der Reaktionsmasse).

Nach entsprechenden Zeiten (vgl. Kurven in Fig. 1 und 2) Proben entnehmen. Zur Zerstörung des anhaftenden Dimethylsulfates (möglichst plötzliche Unterbrechung der Reaktion) die Proben 5 Minuten in verdünnte methylalkoholische Lauge (etwa 3-proc.) tauchen und zur Entfernung der Lauge und der anhaftenden Salze in fließendem heißem Wasser auswaschen. Die Faserpräparate an der Luft und nachfolgend i. V. (15 mm Hg) konstant trocknen.

Methoxylbestimmung nach F. Vieböck und C. Brecher[1]) (Mikromethode).

Die röntgenographische Untersuchung in den verschiedenen Auswaschstadien ergab, daß die Interferenzen der Na-Cell II, die nach dem Entwässern mit Methanol-Natronlauge noch gut ausgebildet sind, nach dem Entfernen des Methanols durch Äther nicht mehr beobachtet werden. Statt dessen treten Interferenzen auf, die wahrscheinlich von auskrystallisiertem NaOH herrühren. Die Interferenzen der Na-Cell II sind sehr wahrscheinlich in den Röntgendiagrammen der mit Äther behandelten Präparate deshalb nicht zu beobachten, weil das an den Krystalliten der Na-Cell II abgebeugte Röntgenlicht durch das ausgefällte Natriumhydroxyd absorbiert wird.

---

[1]) B. **63**, 3207 (1930).

Nach der Reaktion mit Dimethylsulfat unter der Reaktionsflüssigkeit aufgenommene Fasern zeigen im wesentlichen die Interferenzen von auskrystallisiertem methylschwefelsaurem Natrium, das nach der Interferenzanordnung (Faserdiagramm) in der Faserrichtung orientiert, auskrystallisiert ist. Auch in diesem Fall sind die nach dem Auswaschen des Salzes erscheinenden Interferenzen des Cellulosederivates infolge von Absorption des abgebeugten Röntgenlichtes durch die Salzmasse nicht zu erkennen.

Darstellung des Halbmethylates der Cellulose.

Die wie oben erhaltene Na-Cell II unmittelbar nach dem Abpressen der methylalkoholischen Lauge (d. h. *ohne* Nachbehandlung mit Äther) in 100 ccm Dimethylsulfat von etwa -5^0 eintragen. Dabei Erwärmung des Reaktionsgemisches unter starker Gasentwicklung (Dimethyläther) auf etwa 20^0.

Die Reaktion ist nach 10 Minuten beendet. Dann die Fasern zur Entfernung des Dimethylsulfats entweder in jeweils der 100-fachen Menge Wasser etwa 10-mal waschen und zur Vermeidung der Verhornung beim Trocknen (vgl. S. 280) mit Methanol entwässern oder unmittelbar nach der Dimethylsulfatbehandlung mit 85-proc. wäßrigem Methanol mehrmals waschen.

Der Methoxylgehalt des faserigen Halbmethylates schwankt zwischen 9 und 11 Proc. OCH_3; berechnet 9,17 Proc.

Der Methylierungsgrad hängt von dem Gehalt der Na-Cell II an anhaftendem Methanol ab. Wird die in der methylalkoholischen Natronlauge entwässerte Na-Cell II zu schwach abgepreßt (methanolreiche Fasern), dann werden zu niedrige Methoxylwerte erhalten (im Röntgendiagramm neben den Interferenzen des Halbmethylates die Interferenzen der Hydratcellulose erkennbar), verstreicht zwischen dem Abpressen des methanolhaltigen Preßgutes und dem Eintragen in Dimethylsulfat zuviel Zeit (Verdunstung von Methanol) so werden leicht übermethylierte Halbmethylate erhalten (im Röntgendiagramm neben den Interferenzen des Halbmethylates gegebenenfalls die Interferenzen der Trimethylcellulose erkennbar). Befreit man das Preßgut z. B. durch Trocknen im Vakuum völlig von Methanol, so steigt der Methoxylgehalt bis auf 28 Proc. Arbeitet man mit methanolhaltigem Dimethylsulfat, so bleibt der Methoxylgehalt der erhaltenen Reaktionsprodukte unter der Halbmethylatsstufe. Das gleiche beobachtet man manchmal bei Verwendung von unreinem Dimethylsulfat.

Extraktionsversuche.

Zur Extraktion der mindermethylierten Fasern (vgl. S. 11) diente ein Soxhlet, der etwa 10 g Fasern zu extrahieren gestattete. Extraktionsmittel über P_2O_5 frisch destilliertes Chloroform. Nach der Extraktion Waschen des Faserrückstandes mit Benzin (Siedep. 120—125°) von hartnäckig anhaftendem Chloroform, Verdrängen des Benzins durch Äther Trocknen an der Luft, zuletzt bei 100°. Die Chloroformlösung einengen und durch Benzin vollständig fällen. Auf der Centrifuge mit Benzin nachwaschen, Benzin durch Äther verdrängen und trocknen.

Für den Vergleich des Methoxylgehaltes vor und nach der Extraktion (Tab. 11) wurde der Durchschnittswert des jeweils an mindestens drei verschiedenen Stellen der Faserpräparate ermittelten Methoxylgehaltes gewählt.

Hydrolyse.

Die Hydrolyse der partiell methylierten Fasern wurde entweder in Anlehnung an die bekannten Vorschriften von Flechsig und Ost[1]) bei Raumtemperatur in 75-proc. Schwefelsäure und nachfolgend nach Verdünnen mit Wasser durch Kochen durchgeführt oder nach A. Wohl und H. Krull[2]) mit überkonzentrierter Salzsäure.

Da im ersten Fall die Entfernung der Schwefelsäure (Bariumcarbonat) ohne erhebliche Verluste an Zucker zeitraubend ist, hat die zweite Methode, bei der die Salzsäure ohne weiteres durch Abdestillieren entfernt werden kann, den Vorzug.

Hydrolyse mit Schwefelsäure: 4,7 g methylierte Fasern (15,1 Proc. OCH_3) mit 25 ccm 75-proc. Schwefelsäure übergießen. Zur vollständigen Benetzung gründlich mit Glasstab durchkneten und schütteln. Nach $^1/_2$ Stunde war der größte Teil der Fasern gelöst. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur die entstandene klare Lösung mit Wasser auf 400 ccm verdünnen und 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzen. Die schwach gelb gefärbte Lösung mit Bariumcarbonat neutralisieren, Bariumsulfat abzentrifugieren und erschöpfend auswaschen. Die vereinigten Lösungen i. V. eindampfen.

Hydrolyse mit Salzsäure: 5,9 g methylierte Fasern (26,9 Proc. OCH_3) in 50 ccm Sälzsäure (d = 1,216) eintragen. Der größte Teil der Fasern löste sich innerhalb weniger Minuten. Nach $^1/_2$ Stunde vollständige Lösung. Nach 5-stündigem Stehen bei Raumtemperatur die entstandene, gelb gefärbte Lösung i. V. eindampfen, Rückstand in 50 ccm Wasser lösen, Lösung 8 Stunden am Rückfluß kochen, dann auf 200 ccm verdünnen, eindampfen, Rückstand nochmals mit 200 ccm aufnehmen, zur Entfernung geringer Mengen brauner Flocken filtrieren,

---

[1]) E. Flechsig, H. 7, 524 (1882); H. Ost u. L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910).

[2]) A. Wohl u. H. Krull, Cellulosechemie 2, 1 (1921).

Filtrat erneut eindampfen, Rückstand in wenig Wasser aufnehmen, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren durch Hartfilter und eindampfen. Letzte Spuren Salzsäure vor der Gärung durch etwas Bicarbonat neutralisieren.

Bestimmung der Glucose in den Hydrolysaten durch Gärung.

Das Zuckergemisch wird in Form des letzten Eindampfrückstandes in neutraler wäßriger Lösung mit obergäriger Preßhefe vergoren, wobei zur Bestimmung des Glucosegehaltes von einem aliquoten Teil der Gärlösung die gebildete Kohlensäure in einem Eudiometer aufgefangen wird.

Durch Kontrollversuche an reiner Glucose wurde festgestellt, daß die im Verlaufe dieser Arbeitsbedingungen ermittelte Glucosemenge etwa 90 Proc. d. Th. beträgt. Kontrollversuche an der unmethylierten Ramie (Ausgangsmaterial) liefern nach unter den gleichen Bedingungen durchgeführter Hydrolyse, Aufarbeitung und Vergärung nur 75 Proc.[1]) der Menge an Glucose, die bei quantitativem Umsatz zu erwarten ist.

In Übereinstimmung mit diesen Glucose-Ausbeuten im Kontrollversuch ergeben sich nach Vergärung der Zuckergemische aus den methylierten Fasern glucosefreie Methylzuckergemische, deren Methoxylgehalt höher ist, als aus dem durch Vergärung ermittelten Glucosegehalt und dem Methoxylgehalt der verwendeten Fasern errechnet wird, und zwar um einen Betrag höher, der in befriedigender Übereinstimmung dem ermittelten Glucoseverlust im Kontrollversuch an unmethylierter Ramie entspricht.

So geben 12,1 g Fasermethylat (15,4 Proc. OCH_3) nach Hydrolyse und Vergärung 3,21 g Glucose, ermittelt aus der entwickelten Menge Kohlensäure, entsprechend 23,9 Proc. Glucose oder nicht methylierte Anteile des Fasermethylats. Aus dem Methoxylgehalt der gärfesten, glucosefreien Methylzucker sowie aus der verwendeten Menge und dem Methoxylgehalt des Fasermethylats errechnet sich demgegenüber ein dem Betrag an nicht methylierten Anteilen des Fasermethylats entsprechender Glucosegehalt von **33,6** Proc. Berücksichtigt man die im Kontrollversuch nicht erfaßten 25 Proc. an unmethylierten Bestandteilen des Fasermethylats, so ergeben sich in befriedigender Übereinstimmung mit dem vorangehend ermittelten Wert **31,9** Proc. an nichtmethylierter Cellulose.

[1]) Vgl. dazu auch G. J. Ritter, R. L. Mitchell u. R. M. Seborg, Am. Soc. **55**, 2989 (1933).

Es wurden daher zur Ermittlung der nicht umgesetzten Faseranteile sämtliche experimentell gefundenen Glucosewerte mit $^4/_3$ multipliziert.

Beispiele für die Glucose-Bestimmung: 2,0 g obergärige Preßhefe 3-mal mit je 20 ccm Wasser verreiben und abzentrifugieren. Zugabe zu der wäßrigen Lösung des Glucose-Methylzuckergemisches des Hydrolysenversuches von S. 290 (Schwefelsäureversuch, 15,1 Proc. Methoxyl des Fasermethylats) und Auffüllen auf 100 ccm. Im Eudiometer 7,3 ccm der Suspension. Gärtemperatur 25°. Nach 2 Tagen keine Vermehrung der Kohlensäure mehr. Dem abgelesenen Volumen (16,2 ccm bei 19° und 754 mm Hg) entsprechen[1]) 0,0291 g Kohlensäure, hinzugezählt die in Wasser gelöste Kohlensäure (Löslichkeit in Wasser bei 19° 0,173 Proc.) = 0,0126 g ergibt zusammen 0,0417 g Kohlensäure. Für die gesamte Gärflüssigkeit ergeben sich daraus 0,571 g Kohlensäure, entsprechend 1,17 g Glucose oder 1,05 g Cellulose = 22,3 Proc. des Ausgangsmaterials bzw. unter Berücksichtigung der ermittelten Korrektur 29,7 Proc. an nicht methylierter Cellulose in dem untersuchten Fasermethylat.

Hydrolyse des Halbmethylats und Glucosebestimmung: 3,81 g faseriges Halbmethylat (10,5 Proc. OCH_3) in 50 ccm bei 0° gesättigte Salzsäure eintragen. Nach 5-stündigem Stehen bei Raumtemperatur i. V. eindunsten. Rückstand 6,8 g mit 8,6 Proc. HCl. In 50 ccm Wasser aufnehmen und 8 Stunden am Rückfluß kochen. Mehrmals i. V. eindunsten und mit Wasser aufnehmen (Entfernung von HCl). Mit Tierkohle entfärben, filtrieren und eindunsten.

Mit Natriumbicarbonat neutralisierte Lösung mit 2 g gewaschener Preßhefe versetzen, auf 50 ccm auffüllen und wie oben vergären. 6,0 ccm der Suspension ergaben 47,6 ccm Kohlensäure (23°, 761 mm). Unter Berücksichtigung der in der wäßrigen Lösung enthaltenen Kohlensäure (0,154 Proc. bei 23°) errechnet sich für die Gesamtmenge 1,438 g nicht umgesetzte Cellulose = 37,8 Proc. des Ausgangsmaterials, d. i. unter Berücksichtigung der Korrektur 50,7 Proc. nicht methylierte Anteile des faserigen Halbmethylats.

4,27 g eines anderen Präparates (10,4 Proc. OCH_3) ergaben in gleicher Weise behandelt 1,507 g nichtmethylierte Cellulose d. i. unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors 47,1 Proc.

In Tab. 13a ist das Analysenergebnis für den unmethylierten Anteil einer Reihe partiell methylierter Fasern (entspr. Kurve II in Fig. 5) zusammengestellt, die bei Abwesenheit von Methanol hergestellt wurden und in Tab. 13b das Analysenergebnis bei partiell methylierten Fasern, die in methanolfeuchtem Zustand methyliert wurden (vgl. S. 271 entspr. Kurve II in Fig. 5).

[1]) Nach Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln S. 57, Tafel 8, 30.—34. Aufl.

Tabelle 13a.

Hydrolysenergebnisse bei partiell methylierten Fasern (bei Abwesenheit von Methanol methyliert.

Nr.	1. Ausgangsmaterial		2. Unangegriffene Cellulose in % (korr.)	3. Gärfeste Zucker		4. Unangegriffene Cellulose in % ber. aus 1 u. 3	5. Mittelwert[1]) von 2 und
	g	% OCH_3		g	% OCH_3		
1	5,48	9,8	64,8	2,18	25,5	64,1	64,5
2	2,59	14,5	47,4	1,00	29,7	51,9	49,7
3	5,26	15,1	43,5	2,80	27,9	50,4	47,0
4	2,79	17,9	42,5	1,44	29,5	44,5	43,5
5	2,66	23,4	35,8	1,68	33,3	35,9	35,9
6	2,39	26,6	23,0	1,42	29,9	17,9	20,5
7	5,87	26,9	22,8	4,66	32,3	24,2	23,5
8	5,41	28,7	24,1	4,42	31,4	16,5	20,3

Tabelle 13b.

Hydrolysenergebnisse bei partiell methylierten Fasern (methanolfeucht methyliert).

Nr.	1. Ausgangsmaterial		2. Unangegriffene Cellulose in % (korr.)	3. Gärfeste Zucker		4. Unangegriffene Cellulose in % ber. aus 1 u. 3	5. Mittelwert[2]) von 2 und 4
	g	% OCH_3		g	% OCH_3		
1	4,39	11,1	52,4	2,1	20,0	49,5	51,0
2	2,77	11,7	50,3	1,5	19,3	46,9	48,6
3	10,9	13,7	38,7	7,5	19,2	35,2	37,0
4	10,6	14,8	31,7	7,0	21,8	38,2	35,0
5	12,1	15,4	31,9	8,0	21,1	33,6	32,8
6	4,7	15,1	29,7	3,1	19,3	26,5	28,1

Isolierung der gärfesten Methylzucker.

Nach Abzentrifugieren der Hefe aus den Gäransätzen, mehrmaligem Auswaschen die vereinigten Lösungen zur Entfernung gelöster Kolloide der Hefe mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd mehrere Stunden schütteln. Nach Abzentrifugieren und Auswaschen des Eisenhydroxyds die Lösungen i. V. eindampfen, die erhaltenen Rückstände in absolutem Alkohol aufnehmen, unlösliche Bestandteile abfiltrieren, aus-

[1]) Vgl. Kurve I in Fig. 5.

[2]) Vgl. Kurve II in Fig. 5.

waschen und die Lösungen wieder eindampfen. Die gärfesten Methylzucker bleiben in Form einer gelblichen, glasigen Masse zurück. Trocknen über P_2O_5 bei 100°. Dabei nur langsame Abgabe der Feuchtigkeit.

Zur Trennung der Monomethylglucosen von den höher methylierten Glucosen wurde das Methylzuckergemisch mit Methanol–Salzsäure veräthert. Durch Fällung des Glucosidgemisches in Methanollösung durch Äther gelingt es, die Monomethyl-methylglucoside frei von den höheren Methylaten zu gewinnen. Gegenüber dem Vorteil die Monomethylzucker so frei von den höhermethylierten Zuckern zu erhalten, muß dabei allerdings der Nachteil in Kauf genommen werden, daß ein gewisser Anteil der Monomethylzucker mit den höhermethylierten Zuckern in der Lösung verbleibt.

Beispiel: 7,5 g glucosefreies gärfestes Gemisch der Methylglucosen aus einem Fasermethylat mit 13,7 Proc. OCH_3 (methanolfeucht methyliert) mit 19,2 Proc. OCH_3 in 80 ccm absolutem Methanol lösen, bei 0° mit trocknem HCl-Gas sättigen (45 g HCl). Die tiefbraune Lösung nach 24 Stunden bei Raumtemperatur mit 500 ccm Methanol verdünnen, mit Bleicarbonat neutralisieren. Filtrat und Waschflüssigkeit (Methanol) i. V. eindampfen. Rückstand gegebenenfalls zur Abscheidung geringer Mengen Bleichlorid in Äthanol lösen, filtrieren und eindunsten. Trocknen über Chloroform bis zur Gewichtskonstanz; 30,19, 30,05 Proc. OCH_3.

Methylzuckersirup in 14 ccm Methanol lösen, Lösung langsam in 70 ccm Äther unter Umrühren gießen. Die entstandene Suspension durch Zentrifugieren abscheiden. Sirupöse Abscheidung 2,8 g. Lösung eindampfen, Rückstand in 8 ccm Methanol lösen, Lösung nochmals in 70 ccm eingießen. Sirupöse Abscheidung 0,8 g. Vereinigte Anteile (3,6 g) zur Verseifung der Glucosidgruppe mit 75 ccm n-Salzsäure 14 Stunden auf 95° erhitzen.

$^1/_5$ dieser Lösung mit Silbercarbonat neutralisieren, Silbersalze abfiltrieren, Lösung mit H_2S entsilbern. Filtrat mit Tierkohle schütteln, i. V. eindampfen. 0,5 g fast farbloser, zäher Sirup; 15,17, 15,33 Proc. OCH_3, berechnet für Monomethylglucose 15,98 Proc.

$[\alpha]_D^{21} = (100 \times 0{,}46) : (1 \times 0{,}907) = + 50{,}7°$ (Wasser).

Die übrigen $^4/_5$ der Lösung auf Osazon verarbeiten.

Charakterisierung durch Osazonbildung. In den übrigen $^4/_5$ der Lösung 16 g Natriumacetat lösen und nach Abfiltrieren von geringen Mengen brauner Flocken mit 5 g Phenylhydrazinchlorhydrat versetzen. Erhitzen der gelben Lösung im Kohlensäurestrom auf 60°. Zunächst scheidet sich das Osazon in Form gelber gut ausgebildeter

Krystallnadeln ab, mit fortschreitender Reaktion sind die Fällungen unter diesen Abscheidungsbedingungen zwar auch fest, aber nicht so gut krystallisiert und etwas bräunlich gefärbt. Die Abscheidungen wurden nach je 8 stündigem Erhitzen abgesaugt. Nach insgesamt 72 Stunden Reaktionsdauer Ausbeute an insgesamt 9 Fraktionen 2,1 g. Der Schmelzpunkt der Fraktionen lag zwischen 159 und 182° bei vorhergehendem Erweichen, der Methoxylgehalt zwischen 3,14 und 5,28 Proc., während sich für ein Methylglucosazon 8,34 Proc. errechnen. Während der Osazonbildung ist also eine teilweise Endmethylierung erfolgt, die nach den Erfahrungen an der 2-Methylglucose[1]), die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin unter Abspaltung von Methyl in Glucosazon übergeht, auf die Gegenwart von 2-Methylglucose in dem Gemisch der Monomethylglucosen zurückzuführen ist. Dementsprechend ließen sich aus 0,593 g Osazongemisch von Osazonfraktionen, die einen Methoxylgehalt von 3,14—3,45 besaßen, und die zwischen 174—178° schmolzen, durch wiederholtes Fällen ihrer Pyridinlösung durch Eingießen in Wasser nahezu reines methoxylfreies *Glucosazon* (Schmelzpunkt 203°, Mischprobe und Stickstoffanalyse) erhalten.

Der Methoxylgehalt der übrigen Glucosazonfraktionen deutet darauf hin, daß neben 2-Methylglucose noch mindestens eine Methylglucose vorhanden ist. Es gelang nicht, durch weiteres Fraktionieren diese Methylglucose in Form ihres Osazons rein zu gewinnen, da die an Methylglucosazon angereicherten Osazonmischungen beim fortgesetzten Umkrystallisieren schmierig werden.

[1]) P. Brigl u. R. Schinle, B. 62, 1718 (1929).

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Hess in der organischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Hess, für seine Anregung und sein stetes Interesse herzlichst zu danken.

Die Röntgenversuche sind auf Veranlassung von Herrn Prof. Hess von Herrn Dr. C. Trogus ausgeführt worden. Ich bin Herrn Prof. Hess zu besonderem Dank verbunden, daß er mir diese Versuchsergebnisse für die Durchführung der vorliegenden Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Auch Herrn Dr. Trogus sage ich für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank.

Lebenslauf

Ich, Wilhelm Eveking, wurde am 9. Dezember 1906 als Sohn des Architekten Albert Eveking zu Berlin-Niederschöneweide geboren. In Berlin-Oberschöneweide besuchte ich Vorschule und Realgymnasium, an dem ich im März 1925 die Reifeprüfung ablegte. Darauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Berlin, bestand im Februar 1928 mein erstes und im Februar 1929 mein zweites Verbandsexamen, um dann mit der Ausführung vorliegender Arbeit zu beginnen. Ungünstige wirtschaftliche Verhältnisse zwangen mich diese wiederholt zu unterbrechen. Im Jahre 1931 bin ich 7 Monate als Assistent von Prof. W. N. Ipatiew mit katalytischen Arbeiten auf dem Erdölgebiet beschäftigt gewesen.